

REC'D PCT/PTO 21 APR 2005
Mod. C.E. 1-47 #2

PCT/EP 0 065 9 214 08 2003

PCT/EP 03/065992

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

REC'D 29 AUG 2003

WIPO PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. MI2002 A 002230



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Roma, Il

7 LUG. 2003

per IL DIRIGENTE

Paola Giuliano

Dr.ssa Paola Giuliano

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **IDEA LAB S.R.L.**
 Residenza **COLOGNO MONZESE (MI)** codice **0309543000610**
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **Dr.ssa Gemma Gervasi ed altri** cod. fiscale _____
 denominazione studio di appartenenza **Notarbartolo & Gervasi S.p.A.**
 via **C.so di Porta Vittoria** n. **9** città **Milano** cap **20122** (prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____ gruppo/sottogruppo _____/_____/_____

Catalizzatore per elettrodi di una cella a combustibile

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA ____/____/____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) **BERT Paolo** 3) _____
 2) _____ 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

1) **nessuna** _____
 2) _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

nessuna

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) **2** **PROV** n. pag. **19**
 Doc. 2) **2** **PROV** n. tav. **06**
 Doc. 3) **1** **RIS**
 Doc. 4) **0** **RIS**
 Doc. 5) **0** **RIS**
 Doc. 6) **0** **RIS**
 Doc. 7) **0**

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ...
 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) ...
 lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale ...
 designazione inventore ...
 documenti di priorità con traduzione in italiano ...
 autorizzazione o atto di cessione ...
 nominativo completo del richiedente

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale Euro _____

obbligatorio

COMPILATO IL **18/10/2002**

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

Gemma Gervasi

CONTINUA SI/NO **NO**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI **MILANO**

MILANO

MI2002A 002230

codice **15**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

VENTUNO

OTTOBRE

L'anno

il giorno

del mese di

Il(I) richiedente(i) sopralindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda corredata da:

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI



RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRELIMINARE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 002230 REG. A

DATA DI DEPOSITO

20/10/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ / /

D. TITOLO

Catalizzatore per elettrodi di una cella a combustibile

L. RIASSUNTO

La presente invenzione si riferisce ad un catalizzatore per un elettrodo di una pila, e/o cella a combustibile del tipo funzionante a bassa temperatura, e al procedimento per la sua produzione.

Il catalizzatore comprende un copolimero complessato con uno o più metalli del Gruppo VIII, vantaggiosamente nickel, da solo o in combinazione con cobalto e ferro. Il copolimero è rappresentato dalla formula generale $(-A-B-)_n$ dove il monomero A è il monomero derivato da un resalchilfenone con, in posizione 1 rispetto all'alchile, un gruppo funzionale derivato dalla fenil-idrazina bisostituita e il monomero B è un meta dialchil fenolo ed n è un numero compreso tra 20.000 e 100.000.



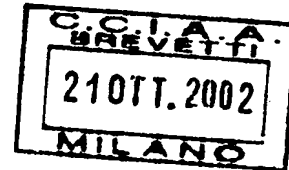
M. DISEGNO

Descrizione della domanda di brevetto per invenzione industriale dal
titolo: CATALIZZATORE PER ELETTRODI DI UNA CELLA A
COMBUSTIBILE

a nome di: IDEA LAB S.R.L.

con sede in: COLOGNO MONZESE (MI)

inventore designato: BERT Paolo



La presente invenzione si riferisce ad un catalizzatore per un elettrodo di una pila, e/o cella a combustibile del tipo funzionante a bassa temperatura, e al procedimento per la sua produzione.

Stato dell'arte

Le celle elettrochimiche sono usate per varie applicazioni quando funzionano come celle a combustibile. Il principio di funzionamento di una cella a combustibile prevede il consumo di un combustibile quale idrogeno, idrocarburo gassoso o alcool metilico all'anodo e il consumo di ossigeno al catodo per fornire energia elettrica. La ricerca e sviluppo di nuovi materiali per celle a combustibili ha avuto un rapido sviluppo negli ultimi anni in quanto le celle a combustibili sono una fonte di energia pulita, diminuiscono le emissioni e i problemi associati con la scarico della CO₂ in atmosfera, hanno una alta energia specifica e non richiedono tempi di ricarica.

Il costo dell'energia elettrica prodotto da una cella a combustibile è ancora almeno un ordine di grandezza maggiore degli altri costi di generazione dell'energia elettrica, a causa anche dell'elevato costo degli elettrodi. È desiderabile avere celle a combustibile che non richiedano

l'uso di catalizzatori realizzati con metalli preziosi.

I catalizzatori noti, per celle a combustibile operanti a bassa temperatura, utilizzano normalmente platino o altri metalli rari, come palladio, rutenio, rodio ed altri. Tali metalli hanno però l'inconveniente di essere di difficile reperibilità e, soprattutto, di essere molto costosi, nell'ordine di diverse decine di euro al grammo. E' infatti questo uno dei motivi principali per cui le celle a combustibile operanti a bassa temperatura (le più suscettibili di un uso universale) non hanno ancora avuto un'adeguata e massiccia diffusione, nonostante siano di per sé, una valida fonte di energia.

In US-A-5240893 è descritto un catalizzatore metallo-eterocarbone-azoto per fuel cells. Il metallo può essere scelto dal gruppo Co, Ni, Fe, Cu, Va, Cr e Mn o da una loro miscela. Un polimero in forma di gel è ottenuto facendo reagire in ambiente basico un'ammina con formaldeide o un polimero della formaldeide, particelle di carbonio e un sale (acetato) del metallo o metalli. Si ottiene un prodotto polimerizzato in forma di gel contenente le particelle di carbone e il metallo o miscela di metalli. Il polimero è calcinato ad alta temperatura (600-1000°C) in ambiente inerte e si ottiene una polvere di particelle di carbone con superfici catalizzate con un complesso azoto-metallo-eterocarbone, che miscelata ad un legante viene utilizzata per produrre degli elettrodi. La potenza specifica erogata è di alcune decine di mW/cm² a basse densità di corrente e tende a diminuire con l'aumentare della densità di corrente in quanto il catodo tende a polarizzarsi.

In US-A-4584359 sono descritte membrane in copolimeri di vinile

comprendenti unità contenenti complessi del cobalto di formula (I) legati in maniera covalente alla catena polimerica. Il copolimero è costituito da: a) monomeri di formula(I), b) 2-vinilpiridina o 4-vinilpiridina, e c) unità copolimerizzabili con a) e b), per es. stirene, metilstirene. Le membrane che contengono gruppi in grado di trasferire ossigeno possono essere usate come catodi di celle a combustibile, le densità di corrente massime raggiunte sono 10 mA/cm^2 .

DE-A-2549083 divulga catodi per celle a combustibile esenti da platino della classe delle porfirine a base di un polimero reticolato piano e lineare di ferro-ftalocianina. L'opportuna scelta dei parametri di sintesi (temperatura, tempo di reazione, concentrazione negli effluenti e catalizzatori di polimerizzazione) permette la voluta reticolazione. Il ferro-poliftalocianine è adsorbito su polvere di carbone, mediante impasto di carbone e teflon in sospensione con diluizione 1:50, quindi seccato e applicato su un supporto a base di teflon per la realizzazione dell'elettrodo. La potenza specifica erogata in celle a combustibile non supera i 15 mW/cm^2 . In US-A-6245707 il catalizzatore per celle a combustibile a metanolo é costituito da chelati azotati, preferibilmente tetrafenilporfirine, di metalli di transizione quali Fe, Co, Ni. US-A-5358803 rivela un catodo catalizzato costituito da una miscela di Co acetato e polyacrylonitrile, che per migliorare la velocità di scarica di celle al Li.FR-A-1604645 rivela un metodo per preparare elettrodi per celle a combustibile utilizzabili sia all'anodo che al catodo. L'elettrodo è preparato ricoprendo una base di Ni sinterizzato con una sospensione liquida di una miscela di catalizzatore (Pt, Pd, Ni Raney o Ag) e polimero



fluorato, seguito dall'applicazione di un foglio di polimero poroso. Anche in questo caso la potenza specifica erogata in celle a combustibile non supera i $15\text{mW}/\text{cm}^2$.

WO-A-0196264 ha come oggetto un catalizzatore per reazioni Fischer-Tropsch, sintesi degli idrocarburi partendo da gas di sintesi (ossido di carbonio e idrogeno). Il catalizzatore è costituito da una struttura a matrice comprendente un polimero, poliacrilato o polimetacrilato, e un primo secondo metallo incorporato nel polimero. Il primo metallo è selezionato da almeno uno del gruppo ferro, nichel cobalto e cromo, preferibilmente cobalto, mentre il secondo è selezionato dal gruppo argento, ferro, zinco, rame, platino e zirconio, o loro combinazioni.

Uno scopo della presente invenzione è quello di realizzare un catalizzatore per celle a combustibile che, pur mantenendo sostanzialmente le stesse caratteristiche funzionali dei catalizzatori noti, utilizzi solamente elementi e componenti di basso costo e di facile reperibilità, e quindi non i metalli nobili. Anche i composti utilizzati per la realizzazione del catalizzatore secondo la presente invenzione devono essere di semplice ed economica realizzazione.

In accordo con tale scopo, il catalizzatore secondo l'invenzione si caratterizza per il fatto che comprende un polimero, di nuova concezione, complessato con un metallo, vantaggiosamente nickel, da solo o in combinazione con cobalto e ferro o altri metalli dell'VIII gruppo.

Più in particolare, quando il catalizzatore deve essere associato ad un elettrodo positivo (anodo), il suddetto polimero viene complessato solamente con un metallo, nickel o altri dell'VIII gruppo, mentre quando il

catalizzatore deve essere associato ad un elettrodo negativo (catodo), tale polimero viene complessato preferibilmente con nickel, cobalto e ferro o altri metalli dell'VIII gruppo

Per la preparazione del polimero si utilizza dinitrofenilidrazina che viene fatta reagire in ambiente acido, con un quantitativo molare di resacetofenone. L'insieme viene fatto reagire in parti molarie con fenolo e formaldeide per formare così un copolimero lineare ad alto potere sequestrante, che forma cioè complessi organo-metallici con vari metalli di transizione preferibilmente dell'VIII gruppo. La spiccata proprietà di formare metalli organici rende tale polimero particolarmente adatto a bloccare metalli catalitici di varie specie, come nickel, ferro, cobalto ed altri.

Il complesso con il nickel forma in particolare un ottimo substrato per rendere disponibile grandi quantità di ossigeno.

Successivamente, per preparare un catalizzatore di tipo anodico, il polimero, complessato solo con nickel, viene disperso su grafite o nerofumo o su un altro substrato conduttivo, come ad esempio un metallo finemente disperso (come Ag, Ni etc.) o una polvere ceramica conduttiva (come Wc, MOc).

Per preparare un catalizzatore di tipo catodico, invece, il suddetto polimero viene complessato con tre metalli dell'VIII gruppo, quali ad esempio ferro, cobalto e nickel, in parti molarie uguali.

Le caratteristiche di resistenza e ossidabilità del catalizzatore secondo la presente invenzione sono identiche a quelle del platino finemente disperso, con il vantaggio che costa diversi ordini di grandezza in meno

di quest'ultimo. Inoltre il catalizzatore riesce a strappare idrogeno e quindi a renderlo disponibile da vari tipi di idrocarburi. Questa proprietà lo rende sostituibile al platino in molte reazioni elettro catalitiche riguardanti in particolare modo le celle a combustibile. Infatti, il metallo organico contenuto nel polimero non è alterabile dal monossido di carbonio.

Il catalizzatore secondo la presente invenzione può funzionare sia a pH basico su supporti carbonacei o metallici, che acido su supporto carbonaceo.

Il catalizzatore catodico secondo la presente invenzione può essere così usato per formare gli elettrodi di una cella a combustibile, nella quale il combustibile può essere costituito semplicemente da idrogeno o da un idrocarburo, come metanolo, benzina od altro.

Il catalizzatore anodico secondo la presente invenzione può essere così usato per formare gli elettrodi positivi di una cella a combustibile, nella quale il comburente è aria, e il combustibile può essere costituito semplicemente da idrogeno o da un idrocarburo, come metanolo, benzina od altro, oppure da un metallo, come zinco, magnesio, alluminio, od altro.

BREVE DESCRIZIONE DELLE FIGURE

Fig. 1 – rappresentazione schematica di una cella elettrochimica a combustibile.

Fig.2 – Erogazione elettrica della cella a combustibile in funzione della temperatura d'esercizio.

Fig.3 – Corrente erogata dalla cella a combustibile in funzione della

temperatura d'esercizio.

Fig.4 – Differenza di potenziale ai poli della cella a combustibile in funzione della temperatura d'esercizio.

Fig. 5 – Potenza elettrica erogata dalla cella a combustibile in funzione della temperatura d'esercizio.

Fig. 6 – formula del copolimero resalchilfenone-fenilidrazone bisostituito con metadialchilfenolo secondo una forma di realizzazione preferita.

DESCRIZIONE DI UNA FORMA PREFERITA DI REALIZZAZIONE

La preparazione di un catalizzatore secondo la presente invenzione, indipendentemente dal fatto che esso debba essere associato ad un anodo o a un catodo di una cella a combustibile, inizia con la preparazione di un nuovo polimero, del quale qui di seguito si espone il procedimento di preparazione.

A titolo d'esempio non limitativo viene indicato il procedimento per la preparazione di un determinata quantità di polimero, necessaria a realizzare 5g di un catalizzatore, anodico o catodico, secondo la presente invenzione. E' chiaro che per quantitativi diversi, le dosi saranno variate in proporzione.

La prima fase, per preparare il polimero P, consiste nel sospendere 0.5g di dinitrofenilidrazina in 100ml di un mezzo solubilizzante, come per esempio metanolo, ed aggiungere, molto cautamente, 1cc di acido solforico concentrato. La soluzione si porta in modo autonomo ad una temperatura di circa 50°C e, gradualmente e lentamente, diventa da torbida a limpida.

Si lascia raffreddare la soluzione e si aggiunge resacetofenone in



Dopo circa 5 minuti la soluzione diviene color arancio ed il composto precipita. Quest'ultimo si fa filtrare e si lava varie volte con acqua fredda. Il composto così ottenuto si ridisperde in acqua calda e ad esso, in costante agitazione, si aggiunge cautamente soda caustica fino ad ottenere un pH di valore 7. Il prodotto, a questo punto, non è più solubile in acqua e diviene di colore marrone scuro. Si rifiltra e si lava con molta acqua.

In un becker da 100ml si mette fenolo in rapporto molare 1:1 con la dinitrofenilidrazina con 50ml di acqua, vantaggiosamente bidistillata; si agita e vi si mescola il composto marrone scuro ottenuto in precedenza.

Il tutto viene agitato e mescolato per circa un'ora e mezzo, sino a che la soluzione sia totalmente ben dispersa nell'acqua.

Con un agitatore-riscaldatore si porta quindi la temperatura a 110°C e, sempre mantenendo temperatura e agitazione, si aggiunge 1cc di acido cloridrico, dopodiché si aggiunge formaldeide al 40% in rapporto molare

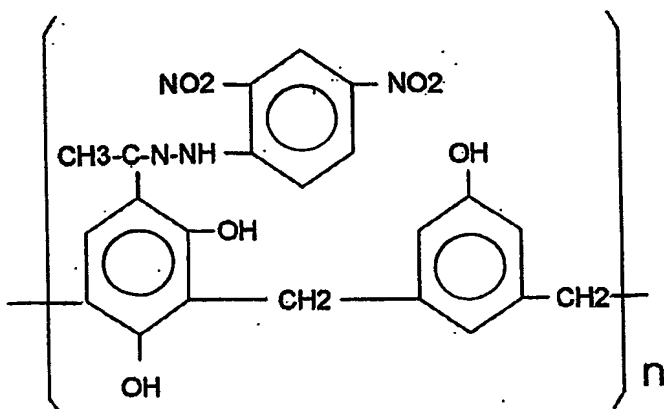
1:1 rispetto al fenolo

L'aggiunta della formaldeide deve avvenire molto gradualmente ed essere effettuata in un periodo di tempo di circa 8 ore.

Lentamente il sospeso si separa dall'acqua e si forma un prodotto solido e molto viscoso di colore nero.

Si lava quindi con molta acqua fredda, per togliere i prodotti non reagiti, e si secca in stufa a 60°C.

Si ottiene così un polimero P che ha la seguente formula:



Preparazione di un catalizzatore anodico

Per realizzare 5g di catalizzatore anodico, supportato su un materiale a base di carbonio, per esempio grafite, nerofumo, o su un altro substrato conduttivo, come ad esempio un metallo finemente disperso (come Ag, Ni etc.) o una polvere ceramica conduttiva (come Wc, MOc), utilizzando il polimero P, si può procedere in uno dei due seguenti modi, ovvero mediante una preparazione a secco, oppure una preparazione ad umido.

Esempio 1 - Preparazione a secco, su supporto di grafite

In un becker da 100ml si prepara una soluzione al 50% di alcool e di acqua, vantaggiosamente bidistillata. Si scalda tale soluzione fino a circa 50°C. Si aggiunge a piccoli pezzi il polimero P seccato, che si disperde e, in parte, si solubizza.

Si aggiunge quindi nickel acetato biidrato in rapporto molare 1:0,9 rispetto al polimero P. Il nickel acetato biidrato in poco tempo perde il suo colore verde perché viene assorbito dal polimero P. L'insieme si filtra e si lava molte volte con acqua calda, sino a che l'acqua che esce dal filtrato diventa limpida e con un pH 7.

Il prodotto risultante, che chiameremo PN, è complesso di nickel, o polimero complessato nickel.

Si prende il prodotto PN, in polvere, e si scalda in stufa a 110°C per circa 2 ore.

A parte si disperdono 5g di grafite, avente una granulometria di 1-2µm, in 50ml di un solvente, come dimetilformammide. Si aggiunge quindi il prodotto PN, che viene agitato per circa 90 minuti.

A questo punto si fa evaporare il solvente e si fa seccare il composto rimanente a circa 110°C. Il composto viene quindi messo in un reattore, preferibilmente di vetro, nel quale si fa passare una leggera corrente di idrogeno (circa un litro al minuto) a circa 220°C per 3 ore. Si ottiene così una polvere che viene macinata finemente in un mortaio. Per la sua conservazione, è consigliabile che questa polvere venga mantenuta in un recipiente chiuso e lontano da sostanze organiche.

Esempio 2 - Preparazione a umido, su supporto di grafite

Si prepara una soluzione al 50% in volume di dimetilformammide e acqua bidistillata. La soluzione si riscalda autonomamente ad una temperatura di circa 30-35°C. Si mantiene a questa temperatura su un riscaldatore-agitatore. Si disperdono in questa soluzione 5gr di grafite in polvere, avente una granulometria di 1-2µm, e 1 mole di polimero PN (in rapporto alla grafite), prodotto secondo il metodo nell'esempio 1.

Si aggiunge soda caustica fino a portare a pH 12. Si aggiungono 10 cc di idrazina al 98%, mantenendo la temperatura inferiore a 30°C, vantaggiosamente fra 20°C e 30°C. L'aggiunta di idrazina deve essere fatta molto cautamente, in modo da tenere costante la temperatura durante la reazione tra la stessa idrazina ed il prodotto PN. Tale reazione è terminata quando la soluzione diventa limpida e trasparente.

Quando la reazione è terminata, la grafite, che a questo punto è impregnata di prodotto PN, viene filtrata e lavata più volte, fino a quando il pH risulta compreso fra 6.5 e 7.

I due procedimenti, quello a secco e quello a umido, sono fungibili e non comportano apprezzabili differenze uno dall'altro, anche se il procedimento a umido è più pratico.

Preparazione di un catalizzatore catodico

Il procedimento per la preparazione di un catalizzatore catodico è sostanzialmente uguale, almeno per molte fasi, a quello per la preparazione di un catalizzatore anodico descritto in precedenza.

L'unica differenza sta nel fatto che il polimero P, anziché complessarlo solamente con nickel acetato biidrato, viene complessato con 1/3 di mole di acetato di cobalto, 1/3 di mole di acetato di nickel ed 1/3 di mole di acetato di ferro. Il prodotto intermedio risultante, che chiameremo PM, è complesso di nickel-ferro-cobalto o polimero complessato nickel-ferro-cobalto.

A parte questa differenza, le altre fasi del procedimento rimangono invariate, con l'utilizzazione del prodotto PM al posto del prodotto PN.

Secondo una variante, il prodotto intermedio PN o PM, anziché su grafite, può essere spalmato su un supporto metallico, costituito per esempio da una rete in acciaio inox 316, da 60 mesh (maglie di circa 150µm). Al posto della rete in acciaio inox 316 può essere adoperata vantaggiosamente una rete in rame, che ha una più bassa resistenza elettrica.

Nel caso si utilizzi una rete di rame, questa deve essere prima nichelata.



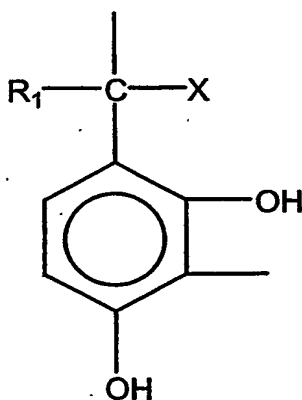
Sulla rete così preparata si può spalmare direttamente il prodotto intermedio PN o PM, in funzione del tipo di catalizzatore, anodico o catodico, da realizzare.

Come si è visto, al posto della grafite possono essere utilizzati anche altri prodotti a base di carbonio, come ad esempio il nero di acetilene, o il nero di olio di fornace noto con il nome commerciale Vulcan XC72.

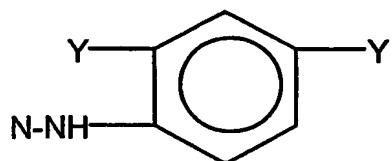
E' chiaro che al catalizzatore fin qui descritto possono essere apportate modifiche o aggiunte, senza per questo uscire dall'ambito della presente invenzione.

RIVENDICAZIONI

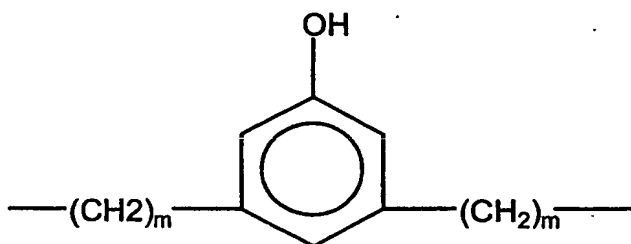
1. Catalizzatore per un elettrodo di una pila, o cella, a combustibile, **caratterizzato dal fatto che** comprende un copolimero complessato con uno o più metalli del Gruppo VIII, vantaggiosamente nickel, da solo o in combinazione con cobalto e ferro.
2. Catalizzatore secondo la rivendicazione 1, **caratterizzato dal fatto che**, il copolimero è rappresentato dalla formula generale $(-A-B)_n$ dove il monomero A è il monomero derivato da un resalchilfenone con, in posizione 1 rispetto all'alchile, un gruppo funzionale derivato dalla fenil-idrazina bisostituita e il monomero B è un meta dialchil fenolo ed n è un numero compreso tra 20.000 e 100.000.
3. Catalizzatore secondo le rivendicazioni 1-2, **caratterizzato dal fatto che** il monomero A ha la seguente struttura



dove R₁ è un alchile C₁-C₂ ed X il gruppo funzionale derivato dalla fenil-idrazina bisostituita di formula

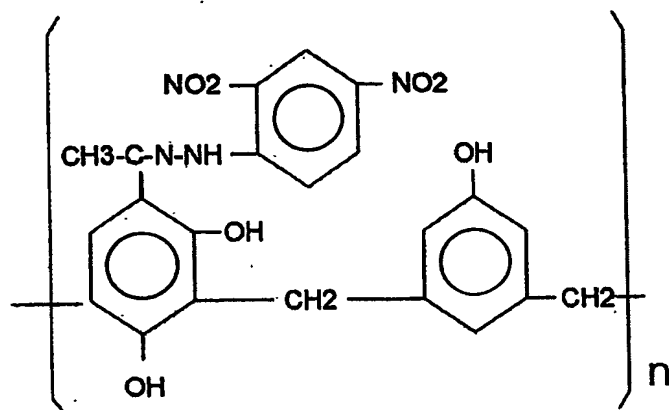


dove Y sono dei gruppi $-\text{NO}_2$ o alogenuri
e che il monomero B ha la seguente formula:



con $m = 1$ o 2 .

4. Catalizzatore secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, **caratterizzato dal fatto che** il polimero ha una struttura lineare e che è termicamente stabile sino a temperature di circa 400°C .
5. Catalizzatore secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, **caratterizzato dal fatto che** comprende la seguente formula:



6. Catalizzatore secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, **caratterizzato dal fatto che** detto copolimero è disperso su grafite o su un altro substrato di carbonio conduttivo.

7. Catalizzatore per cella a combustibile secondo qualsiasi rivendicazione precedente, **caratterizzato dal fatto che** il copolimero complessato con solo nickel.

8. Catalizzatore per cella a combustibile secondo le rivendicazioni da 1-6, **caratterizzato dal fatto che** il copolimero è complessato con almeno tre metalli del gruppo VIII, preferibilmente in miscela equi-molecolare.

9. Catalizzatore per cella a combustibile secondo le rivendicazioni 1-6 e 8, **caratterizzato dal fatto che** il copolimero è complessato con nichel, ferro e cobalto in miscela equi-molecolare.

10. Uso di un catalizzatore secondo la rivendicazione 7 come elettrodo positivo (anodo) di una cella a combustibile.

11. Uso di un catalizzatore secondo le rivendicazioni 8 e 9 come elettrodo negativo (catodo) di una cella a combustibile.

12. Metodo per preparare un catalizzatore per un elettrodo di una pila, o cella, a combustibile, **caratterizzato dal fatto che** copolimero



rappresentato dalla formula generale $(-A-B-)_n$ dove il monomero A è il monomero derivato da un resalchilfenone con, in posizione 1 rispetto all'alchile, un gruppo funzionale derivato dalla fenil-idrazina bisostituita e il monomero B è un meta dialchil fenolo ed n è un numero compreso tra 20.000 e 100.000 viene complessato con un metallo del gruppo VIII del sistema periodico per reazione in una sospensione alcolica del copolimero con almeno un sale di acido carbossilico, preferibilmente acido acetico, di uno o più metalli del gruppo VIII del sistema periodico

13. Metodo per preparare un catalizzatore secondo la rivendicazione 12, **caratterizzato dal fatto che il metallo è nickel**, da solo o in combinazione con cobalto e ferro.

14. Metodo per preparare un catalizzatore secondo le rivendicazioni 12 o 13, **caratterizzato dal fatto che la produzione di un polimero comprende i seguenti passaggi**

- Sospendere in soluzione acida di acido solforico una fenil-idrazina bisostituita in un solvente aprotico, preferibilmente metanolo,
- Reagire con il resalchilfenone in rapporto molare 1:1 con la fenil-idrazina bisostituita
- Si disperde il corpo di fondo in acqua e si neutralizza con soda caustica
- Si aggiunge fenolo in soluzione acquosa in rapporto molare 1:1 con la fenil-idrazina bisostituita al composto ottenuto precedentemente,
- Si acidifica e si aggiunge acetaldeide o formaldeide in rapporto molare 1:1 rispetto al fenolo
- E che preferibilmente l'aldeide viene aggiunta mantenendo la temperatura costante a circa 110°C

- E che vantaggiosamente l'aggiunta dell'aldeide avviene gradualmente, in un periodo di tempo di circa 8 ore.

15. Metodo per preparare un catalizzatore secondo le rivendicazioni 12-

14 caratterizzato dal fatto che,

viene sciolto il copolimero in una soluzione al 50% di acqua e alcool viene aggiunto nickel acetato biidrato in rapporto molare 1:0,9 rispetto a detto polimero per ottenere complesso di nickel, o polimero complessato nickel.

16. Metodo per preparare un catalizzatore secondo le rivendicazioni 12-

14 caratterizzato dal fatto che,

- viene sciolto il copolimero in una soluzione al 50% di acqua e alcool
- viene aggiunto in rapporto molare 1:0,9 una soluzione equimolare di acetato di cobalto, acetato di nickel ed acetato di ferro, rispetto a detto polimero per ottenere complesso di nickel-ferro-cobalto o polimero complessato nickel-ferro-cobalto.

17. Metodo per preparare un catalizzatore secondo le rivendicazioni

12-16 comprende una fase in cui detto polimero complessato, viene supportato su un materiale a base di carbonio, come grafite, nerofumo, o simili.

18. Metodo per preparare un catalizzatore secondo le rivendicazioni 12-

16 comprende una fase in cui detto polimero complessato, viene supportato su un supporto metallico, preferibilmente detto supporto metallico comprende una rete in acciaio inox o in rame.

19. Elettrodo per celle elettrochimiche a combustibile formato da un catalizzatore secondo le rivendicazioni da 1-9.

20. Elettrodo per celle elettrochimiche a combustibile secondo le rivendicazioni da 19 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore e' definito in rivendicazione 7.

21. Elettrodo per celle elettrochimiche a combustibile secondo le rivendicazioni da 19 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore e' definito nelle rivendicazioni 8 o 9.

22. Cella elettrochimica a combustibile per la produzione di energia elettrica costituita da elettrodi catalizzati del tipo secondo la rivendicazione 19.

23. Cella elettrochimica a combustibile per la produzione di energia elettrica secondo la rivendicazione 22 costituita da elettrodi catalizzati del tipo secondo la rivendicazione 20 alternati ad elettrodi catalizzati del tipo secondo la rivendicazione 21.

(DEA/Im)

Milano, li 18 ottobre 2002

p. IDEA LAB S.R.L.

il Mandatario


Dr.ssa Gemma Gervasi

NOTARBARTOLO & GERVASI S.p.A.



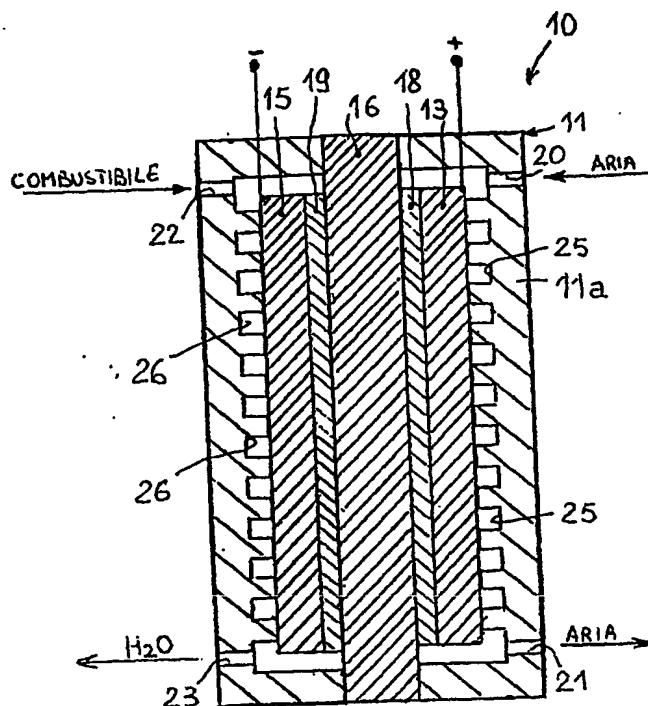


fig. 1

MI 2002 A 0 0 2 2 3 0



EROGAZIONE ELETTRICA DELLA CELLA A COMBUSTIBILE IN RAPPORTO AL CATALIZZATORE

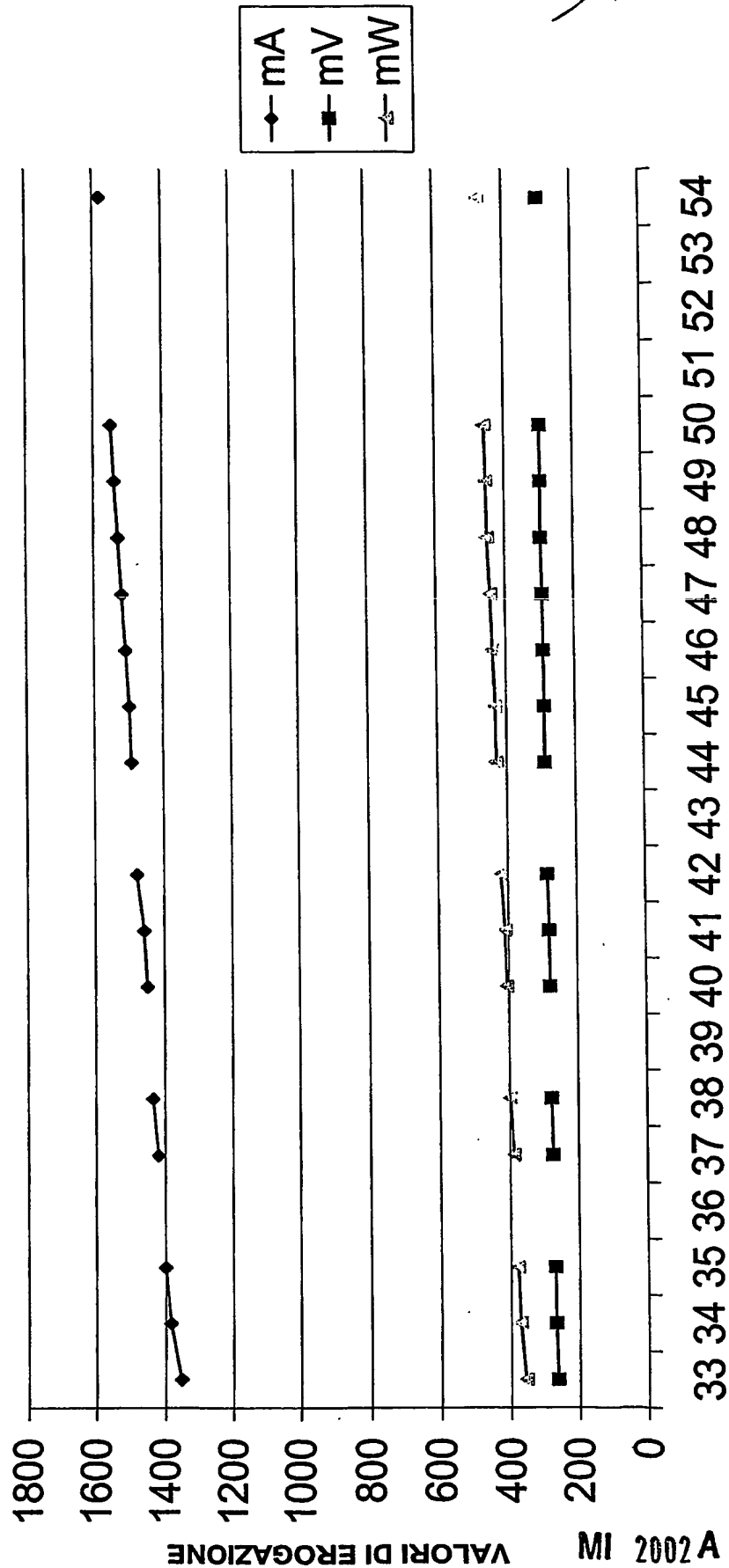


fig. 2

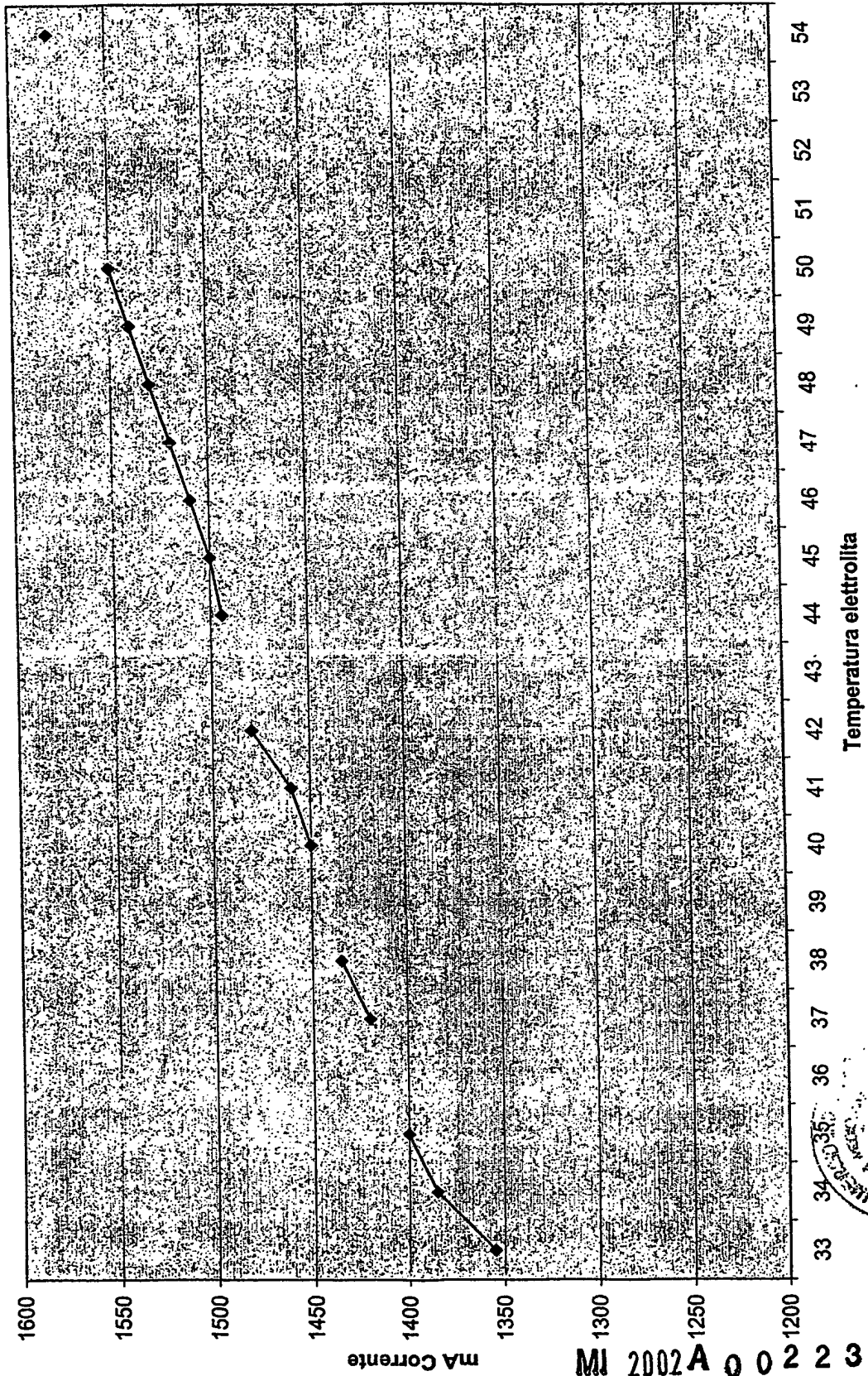


Nota Bartolo

mA

FIG. 3

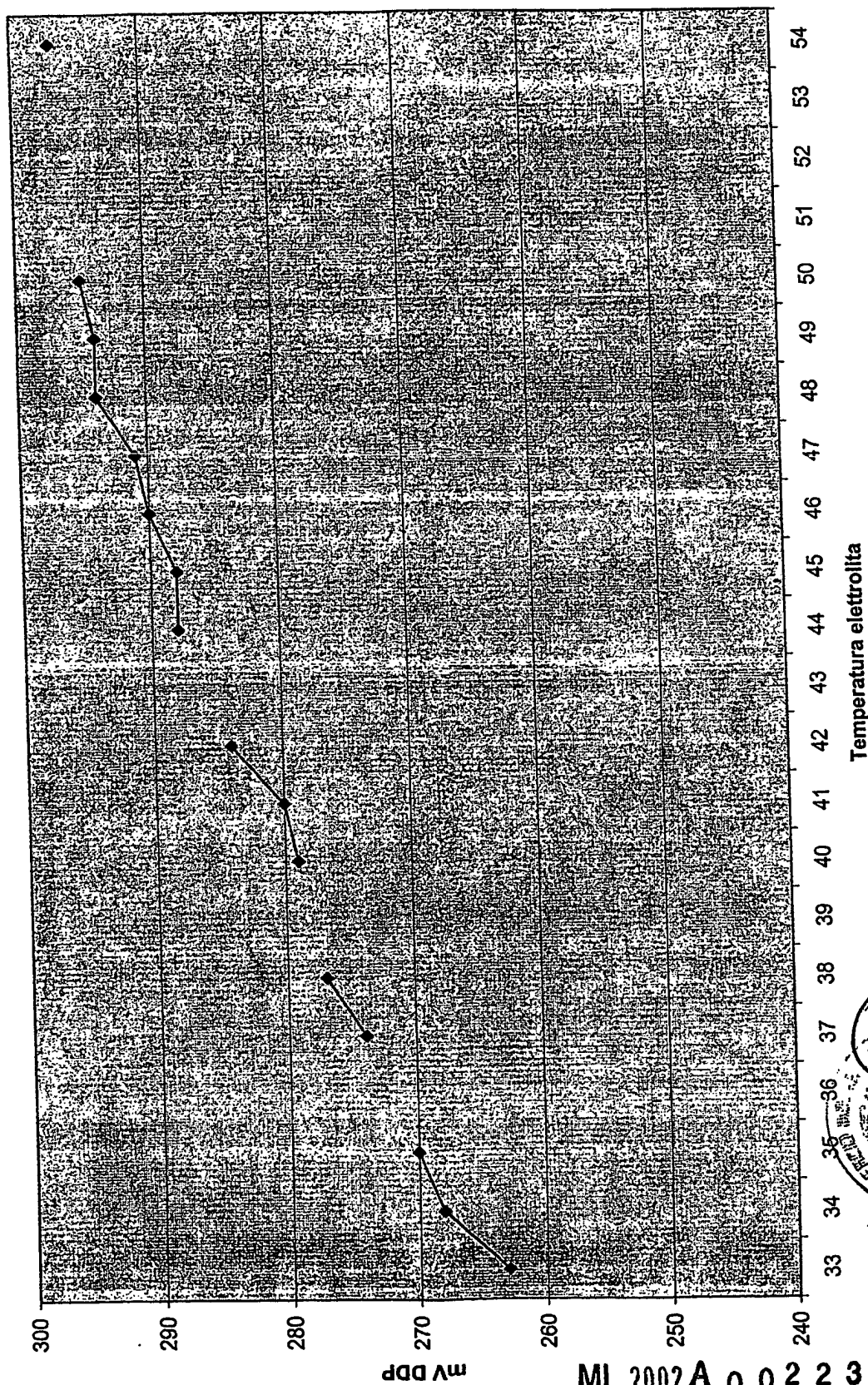
I in rapporto a T



MI 2002 A 0 0 2 2 3 0

FIG. 4

DDP in rapporto a T

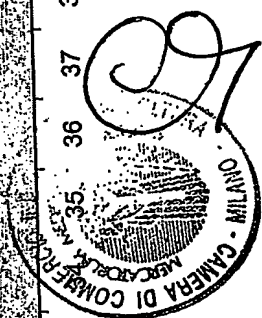
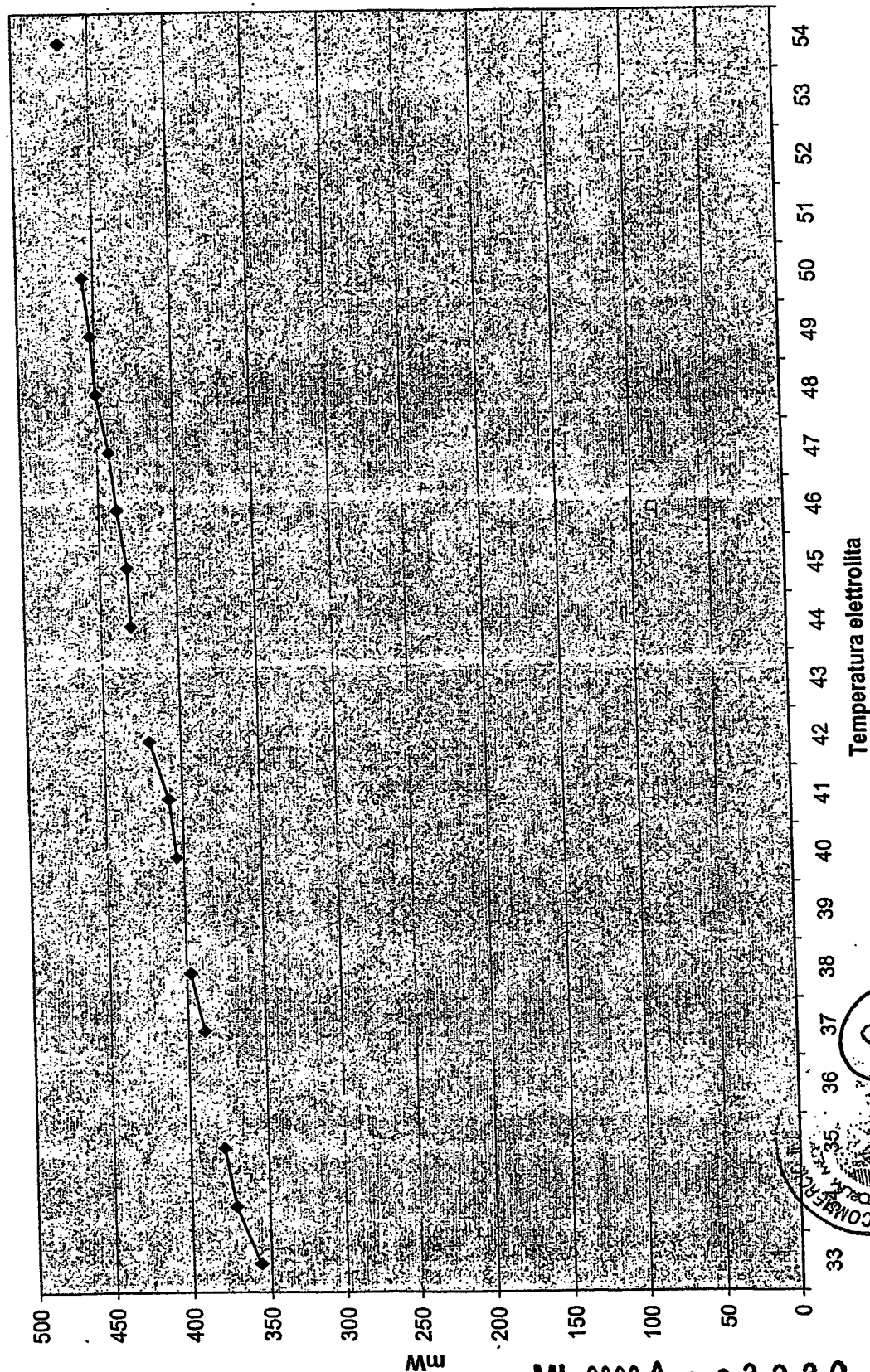


MI 2002 A 0 0 2 2 3 0

Notabbartolo & Gervasi

FIG. 5

Potenza in rapporto a T



MI 2002A 002230

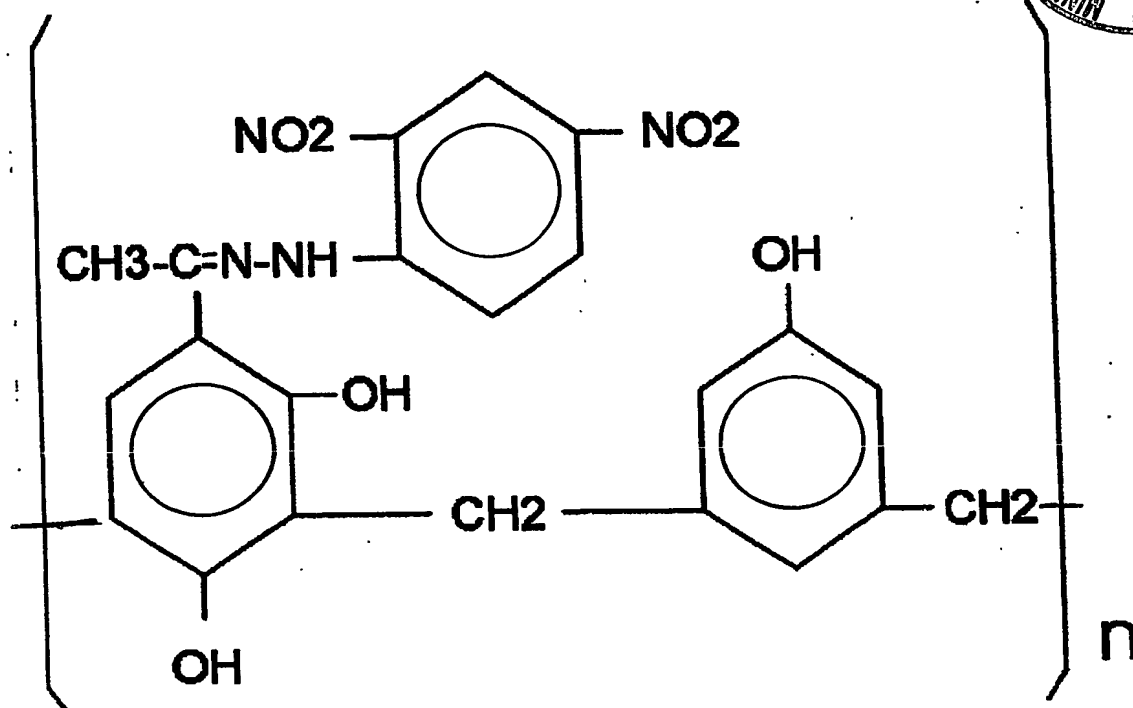
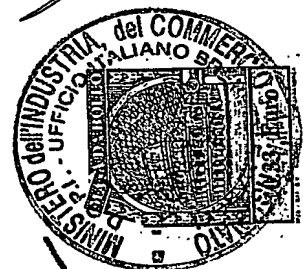
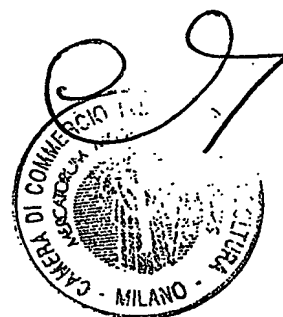


FIG. 6

MI 2002 A 0 0 2 2 3 0



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.